

JP-A-48-5900

What is claimed is:

An epoxy resin composition containing one or more sulfonates which are selected from a sulfonate of an imidazole or its derivative(s) as a curing agent or a cure accelerator.

②特願昭 46-38632 ⑪特開昭 48- 5900
 ⑬公開昭48.(1973) 1.25. (全7頁)
 審査請求 無

(\$1,000PI)



特許 (B1)

46 6月4日

前記号なし

特許庁長官印

発明の名称

エポキシ樹脂組成物

発明者

住所 茨城県日立市宮田町3005番地
 氏名 日立化成工業株式会社 山崎工場内
 牧野大輔 (ほか3名)

特許出願人

郵便番号 100
 住所 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号
 氏名 (445) 日立化成工業株式会社
 代表者 藤久保三四郎

代理人

郵便番号 100
 住所 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 株式会社日立製作所内
 氏名 (0850) 代理士 小川勝

添附書類の目録

(1) 明細書 1通 (2) 図 1通
 (3) 請求書 (4) 特許権回付 1通



46 038632

方
式
審
査

-635-

前記以外の発明者

住所 茨城県日立市宮田町3005番地
 氏名 日立化成工業株式会社 山崎工場内
 氏名 阿保雅宏

住所 同上
 氏名 小原光雄

住所 同上
 氏名 金沢均

内整理番号

6556 45
 6556 45
 7242 44
 6939 41

日本分類

260K211.2
 260K211.1
 16 E362
 13M941

⑯日本国特許庁

公開特許公報

明細書

発明の名称

エポキシ樹脂組成物

特許請求の範囲

イミダゾール、その誘導体のスルホン酸塩またはそれらの混合物を硬化剤あるいは硬化促進剤として使用してなるエポキシ樹脂組成物。

発明の詳細な説明

本発明は接着性の持続時間の延長されたエポキシ樹脂組成物に関するものである。更に詳しくは、イミダゾールあるいはその誘導体のスルホン酸塩、例えば2-エチル-4-メチルイミダゾールのメタスルホン酸塩、1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾールのパラトルエンスルホン酸塩あるいは硬化促進剤として使用することにより、エロジール等の添加によつて生じたエポキシ樹脂組成物の接着性の持続時間を延長せしめる方法に関するものである。

接着性を有するエポキシ樹脂組成物は、エポキシ樹脂の優れた特性、注塑法に比較してより少な

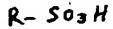
い樹脂量で被覆できること等から、コンデンサー、抵抗体、集積回路等の小型電子部品の長波塗布(デイツブコーティング)に広く用いられている。然るに、通常の市販硬化剤あるいは硬化促進剤を用いた場合のエポキシ樹脂組成物の搖変性の持続時間は、後の実施例にも示す様に、アミン硬化、酸無水物硬化のいずれの場合でも、25℃で最高10時間程度である。従つて、例えば上記電子部品等のデイツブコーティングにおいては、数時間後に垂れが発生し、十分な被覆効果が期待できないことから、頻繁に樹脂を取り換えねばならず、煩雑であると同時にまた不経済でもある。

本発明者らはこれらの点に鑑み、エポキシ樹脂組成物の縮変性の持続時間を延長すべく種々検討の結果、本発明を完成したものである。

本発明における硬化剤あるいは硬化促進剤としては、イミダゾールおよびその誘導体のスルホン酸塩が用いられるが、イミダゾール誘導体は下記の式で示され、R₁、R₂、R₃、R₄は水素原子、

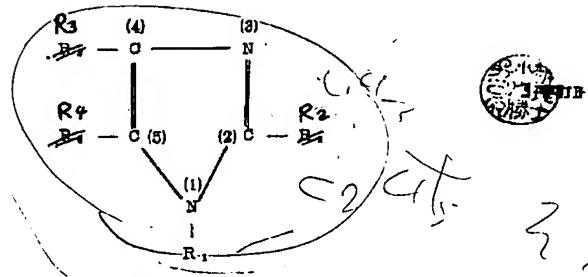
- 2 -

1-シアノエチル-2-フエニルイミダゾール等
があげられる。



スルホン酸としては、式 $\text{R}-\text{SO}_3\text{Na}$ で表わされるものが用いられる。ここで R はハロゲン原子、メチル基、フェニル基等の有機ラジカル等を表わす。上記一般式で表わされるものとしては、例えばメタノスルホン酸、エタノスルホン酸、パラトルエンスルホン酸、パラフェノールスルホン酸、メタニル酸、スルファニル酸、クロロスルホン酸等がある。

イミダゾールスルホン酸塩の合成は、概ね Warren (U.S. 3,356,645) が行なつたイミダゾールカルボン酸塩、炭酸塩の合成方法に沿つて行なうことができる。即ち所定のイミダゾール (固体の場合には融点以下に加熱する) とスルホン酸とを所定量ずつ混合し、混合液を 100~200° C に加熱して反応を行わしめる。この際溶媒を加える必要はないが、時に応じて使用してもよい。十分な揮発性持続効果を出すためには、イミダゾール 1 グラム当量に対して 1~2 グラム当量のス



例えは炭化水素ラジカル、シアノエチル基等の有機ラジカル等を表わす。上記一般式で表わされるイミダゾール誘導体としては、例えば2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2,4-デイメチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-ウンデシル-4-メチルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、2-フエニルイミダゾール、2-フエニル-4-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-エチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾール、

— 3 —

ルホン酸を加えなければならない。

本発明に用いられるエポキシ樹脂とは、1個以上のエポキシ基 $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$ をもつ化合物をいう。

これらの化合物は飽和であつてもよいし不飽和であつてもよい。また直鎖脂肪族、環式脂肪族、芳香族系であつてもよいし、ヘテロ環を含むものであつてもよい。またハロゲン、水酸基、エーテルラジカル等の置換基による誘導体であつてもよい。また単量体であつてもよいし、それらの量合体であつてもよい。

上記エポキシ樹脂としては、エピクロロヒドリンとビスフェノールAとの結合によつて得られるもの（例えばシエル社のエピコート828、ダウケミカル社のD.E.R.832、チバ社のG-250等）、ノボラツク型のもの（例えば住友化学工業社のEPR5101等）、脂環式のもの（例えばユニオンカーバイト社のチソノツクス206、221等）、ポリグリコール型のもの（例えばダウケミカル社のD.E.R.732等）、グリセリン型

- 5 -

のもの（例えばシエル社のエビコート812等）、オレフィン型のもの（例えばロープチルグリシジルエーテル、ブタンジオールジグリシジルエーテル等）等が用いられる。

本発明において、イミダゾールスルホン酸塩を硬化促進剤として用いる場合には、硬化剤として酸無水物が用いられる。酸無水物としては、メチルテトラヒドロ無水フタル酸（3（or 4）-メチル-1, 2, 5, 6-テトラヒドロ無水フタル酸、日立化成工業製、商品名 HN 2200）、無水メチルハイミック酸（3（or 4）メチル-2, 5-エンドメチレン-1, 6-デヒドロ無水フタル酸、日立化成工業製、商品名 M H A C P）、HHPA（1, 2, 3, 4, 5, 6-ヘキサヒドロ無水フタル酸）；H Y 905（チバ社製）等々がある。

本発明においては、上記エポキシ樹脂あるいはその混合物に、環変性付与剤としてエロジール（Aerosol, 日本エアロジルK.K.、商品名 シラノール基を含む³²⁰²）、カーボンブラック等を添加したものを基本的な配合とするものをA液

- 6 -

顔料等を加えることができる。このA液とB液とを所定量混合して最終的な樹脂組成とされる。

本発明の実施例を説明する。

実施例 1.

本実施例においては、2-エチル-4-メチルイミダゾールメタンスルホン酸塩（2 E 4 M Z / M S A）、パラトルエンスルホン酸塩（2 E 4 M Z / P T S A）、およびベンゼンスルホン酸塩（2 E 4 M Z / B S A）の合成と、これらの塩をエポキシ樹脂-酸無水物系の硬化促進剤として使用する。

合 成

攪拌棒を付属した反応容器中に55g（0.5モル）の2-エチル-4-メチルイミダゾールを入れ、約70℃に加熱する。攪拌下にメタンスルホン酸48g（0.5モル）、あるいはパラトルエンスルホン酸95g（0.5モル）または190g（1モル）、あるいはベンゼンスルホン酸68g（0.5モル）を加える。次いで140-160℃に1-2時間保ち、反応を行なわしめる。2 E 4 M Z /

- 8 -

とする。A液にはこの他、その目的によつて非反応性希釈剤（例えばキシレン等）、非反応性可撓性付与剤（例えばチバ社のDY 040等）、フライ（例えば石英カラス、アルミナ等）、顔料、染料等を加えてもよい。

エポキシ樹脂組成物の硬化には大別してアミン硬化と酸無水物硬化とがある。アミン硬化の場合には、イミダゾールあるいはイミダゾールスルホン酸塩をB液と呼ぶ。使用量は10-15 P H R (Per hundred of ~~resin~~樹脂100gに相当する量) にての数。以下同じ) が適当であるが、硬化条件等によつてある程度任意に変えることができる。酸無水物硬化の場合は、上記酸無水物あるいはそれらの混合物に、硬化促進剤としてイミダゾールまたはイミダゾールスルホン酸塩あるいはそれらの混合物を加えたものを基本組成とするものをB液と呼ぶ。硬化促進剤は0.5-3 P H R が適当であるが、硬化条件等によつて任意に変えることができる。B液にはこの他、その目的によつて他の硬化剤、硬化促進剤、非反応性希釈剤、フライ、

- 7 -

M S A は黒褐色の粘稠液体、2 E 4 M Z / P T S A は、2 E 4 M Z と P T S A のモル比が1:1のもの[2 E 4 M Z / P T S A (1/1)]、1:2のもの[2 E 4 M Z / P T S A (1/2)]の両者とも茶褐色固体、2 E 4 M Z / B S A は褐色半固体である。本例に用いた硬化剤メチルテトラヒドロ無水フタル酸に対しては、塩が固体の場合には加熱して液状にすることにより、上記いずれの塩も室温で容易に溶解する。

硬化促進剤としての使用

表 1

| A 液 | B 液 |
|----------------------------|-----------------------------|
| エビコート828 ^a 100g | HN 2200 ^{****} 81g |
| n-ブチルグリジル ^{**} | 硬化促進剤 0.02mol |
| エーテル 10g | |
| エロジール380 ^{***} 8g | |

*シエル社製 **日本油脂錫製
***日本エアロジル錫製
****日立化成錫製

表1に示す組成で、硬化促進剤としては、2 E 4

- 9 -

MZ, 2E4MZ/MZA, 2E4MZ/PTSA (1/1) (2E4MZとPTSAのモル比=1/1), 2E4MZ/PTSA (1/2) (2E4MZとPTSAのモル比=1/2), 2E4MZ/BZAを用いて、各々の揺変性の持続時間を比較検討した。

図1に各組成物の25°Cにおける粘度の経時変化を示す。縦軸はビスマトロン型回転粘度計、4番ローターで測定した0.5回転/分と30回転/分における粘度の比 $\eta_{0.5\text{ rpm}}/\eta_{30\text{ rpm}}$ を表わす。この $\eta_{0.5\text{ rpm}}/\eta_{30\text{ rpm}}$ は揺変性の程度を表わす量と考えることができ、この値が大きい組成物程良い揺変性を有しているとみなすことができる。またこの値が低下しあらかじめの点を、揺変性が消失しあらかじめの点とみなすことができる。

2E4MZの場合には、2-3時間程度の揺変性持続時間しか有しないのに対し、そのスルホン酸塩では、20-30時間以上の安定性をもつてゐることがわかる。イミダゾールと酸とのモル比の違いによる揺変性持続時間には、2E4MZ/

-10-

PTSA, 1B2MZ/PTSAは黒褐色半固体、C11Z/PTSAは茶褐色固体である。本例に用いた硬化剤メチルテトラヒドロ無水フタル酸に対しては、2E4MZ-CN/PTSA, 1B2MZ/PTSAは塩を50°Cに加熱して液状にすることにより室温で容易に溶解する。またC11Z/PTSAは80°C加熱下で容易に溶解する。

硬化促進剤としての使用

表 2

| A 液 | B 液 |
|----------------------------------|----------|
| DE R 332 ^a | 100g |
| チソノンクス221 ^{bb} | 20g |
| フェニルグリシン ジルエーテル ^{cc} | 5g |
| エロジール380 | 9g |
| HN 2200 | 100g |
| 硬化促進剤 | 0.025mol |

^aダウケミカル社 ^{bb}UCC社 ^{cc}チソノンクス商品名 NER-014

表2に示す樹脂組成で、2E4MZ-CN, 1B2MZ, C11Z, 2E4MZ-CN/PTSA, 1B2MZ/PTSA, C11Z/PTSAを硬化促進剤として用い、各々の揺変性の持続時間を比

-12-

PTSA (1/1), 2E4MZ/PTSA (1/2) の例に示される様に、本質的な差異はみられなかつた。

実施例2

本実施例においては、1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾールバラトルエンスルホン酸塩 (2E4MZ-CN/PTSA), 1-ベンジル-2-メチルイミダゾールバラトルエンスルホン酸塩 (1B2MZ/PTSA), 2-ウニデシルイミダゾールバラトルエンスルホン酸塩 (C11Z/PTSA) の合成と、これらの塩をエポキシ樹脂-酸無水物系の硬化促進剤として使用する。

合 成

合成は実施例1に従つて行うことができる。いずれの場合にもイミダゾールと酸とのモル比を1:1として合成を行なつた。室温で固体である2-ウニデシルイミダゾールは、あらかじめ90°Cに加熱し、液状としてから酸を加えた。これらの塩の室温における性状は、2E4MZ-CN/

-11-

比較検討した。

図2に各組成物の25°Cにおける粘度の経時変化を示す。測定方法は実施例1に従つたが、2E4MZ-CN, 1B2MZを用いた場合は粘度が低いため、3番ローターを用いた。

2E4MZ-CN, 1B2MZの場合には良い揺変性が得られないが、これらをバラトルエンスルホン酸の塩にすることにより、良い揺変性が得られる。また揺変性持続時間も、後者は前者の10倍以上に達している。C11Zを用いた場合には、2E4MZ-CN/PTSA, 1B2MZ/PTSAと比較してその揺変性持続時間が長くなつてゐるが、C11Z/PTSAに比較すると若干劣つてゐることがわかる。

実施例3

本実施例は、実施例2における2E4MZ-CN, 2E4MZ-CN/PTSAを硬化促進剤とし、硬化剤として無水メチルハイミック酸を用いることに関するものである。

表3に示す樹脂組成で、揺変性の持続時間を比

-13-

較検討した。図3に結果を示す。スルホン

表 3

| A 液 | B 液 |
|--------------|---------|
| D E R 5101* | 100g |
| チソノツクス206** | 20g |
| エロジール 380 | 8g |
| *** U C O 社製 | 住友化学㈱社製 |
| *** 日立化成㈱社製 | |

酸塩を使用することによつて摂変性の安定性が飛躍的に増大する。

実施例4.

本実施例は、実施例1における2E4MZ、2E4MZ/PTSAを硬化促進剤とし、HY905(チバ社製)を硬化剤として用いることに關したものである。

表 4

| A 液 | B 液 |
|---------------------------|----------------|
| D E R 580* | 100g |
| ブランジオールジグリシン エーテル**30g | 硬化促進剤 0.017mol |
| エロジール 380 | 9g |

-14-

定化されることがわかる。

実施例6

本実施例では、表6に示された樹脂組成で、2E4MZ、2E4MZ/PTSAを硬化促進剤として用いた場合の硬化樹脂の若干の特性を比較検討した。表7に130°Cで2時間硬化させたものについての室温での特性値を示した。

表 6

| A 液 | B 液 |
|-----------|------|
| D E R 532 | 100g |
| E P 4000 | 50g |
| エロジール 380 | 8g |

表 7

| 項目 | 2E4MZ | 2E4MZ/PTSA |
|--------------|-------------------|-------------------|
| 熱変形温度 (°C) | 78 | 72 |
| 体積抵抗率 (Ω·cm) | >10 ¹⁵ | >10 ¹⁵ |
| 誘電率 | 3.6 | 3.9 |
| 誘電正接 (%) | 0.4 | 0.7 |

-16-

-539-

*ダウケミカル社製 **チバ社製 棚品名 DY022
***チバ社製

表4に示す樹脂組成で摂変性の持続時間を比較検討した。図4に結果を示す。硬化剤としてHY905を用いた場合でもスルホン酸塩を使用することにより、摂変性が安定化される。

実施例5

本実施例は、2E4MZ-CN、2E4MZ-CN/PTSAを硬化剤として用いた、アミン硬化の例である。

表 5

| A 液 | B 液 |
|--------------|------|
| D E R 534 J* | 100g |
| E P 4000** | 50g |
| エロジール 380 | 5g |

*ダウケミカル社製 **旭電化㈱社製

表5に示す樹脂組成で摂変性の持続時間を比較検討した。図5に結果を示す。イミダゾールスルホン酸塩を硬化剤として用いた場合でも、イミダゾールを用いるのに比較して、数十倍摂変性が安

-15-

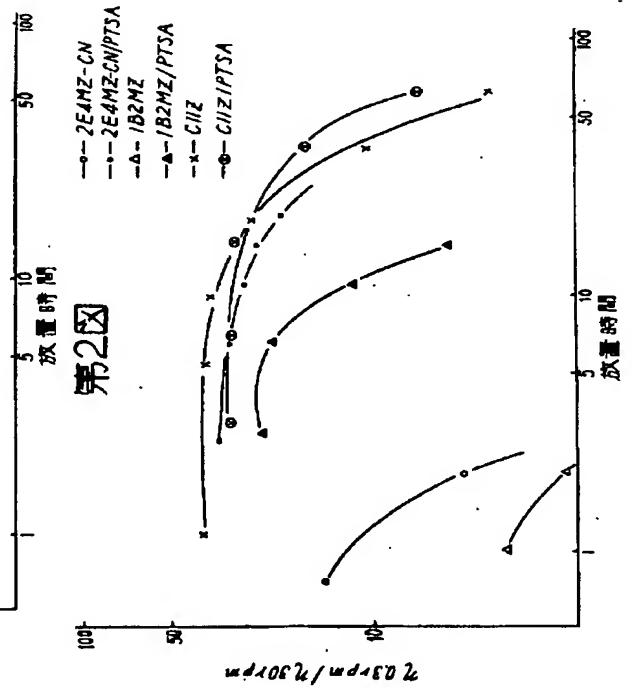
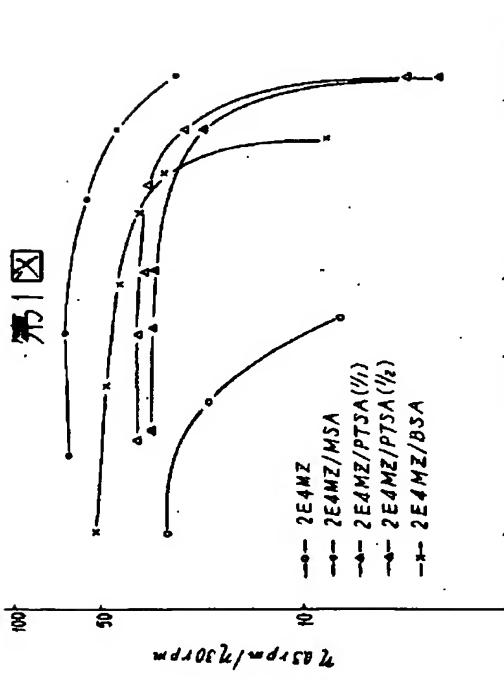
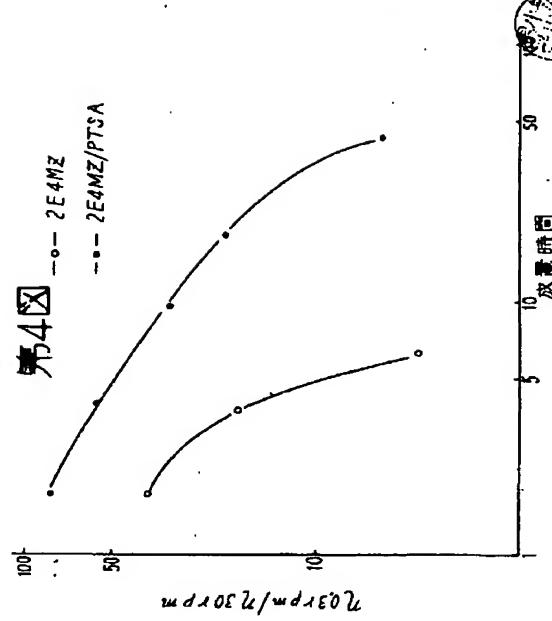
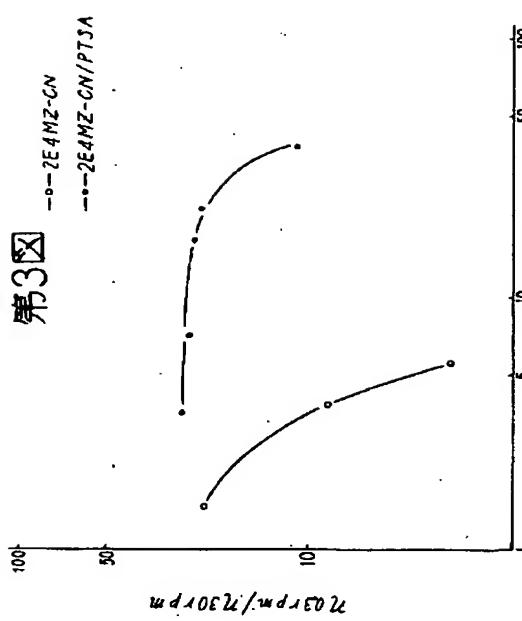
2E4MZ/PTSAを用いたものは、2E4MZを用いたものとほぼ同等の特性値を有していることがわかる。

エロジール等の添加によつて生じたエポキシ樹脂組成物の摂変性は、イミダゾールあるいはその誘導体を硬化剤あるいは硬化促進剤として用いると数時間程度しか持続せず、実際のディップコートティング作業において数時間後には垂れが発生し、十分な被覆効果が期待できない。然るに、イミダゾールあるいはその誘導体のスルホン酸塩を硬化剤あるいは硬化促進剤として使用することにより、エポキシ樹脂組成物の摂変性持続時間を大巾に延長することができる。従つて実際のディップコートティング作業において、樹脂組成物を十乃至数十時間連続して使用する事が可能である。

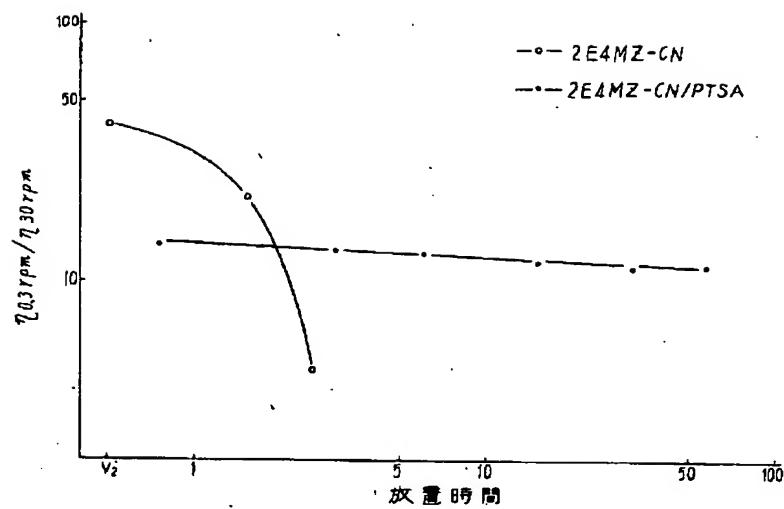
図面の簡単な説明

第1図乃至第5図は、各種硬化剤、硬化促進剤を用いた際の摂変性の経時変化を表わす図である。

代理人弁理士 小川勝



第5図



代理人弁理士 小川

